

Sensing device for measuring nitrogen oxides

Patent Number: ☐ EP0791825

Publication date: 1997-08-27

Inventor(s): KATO NOBUHIDE (JP); NAKAGAKI KUNIIHIKO (JP)

Applicant(s): NGK INSULATORS LTD (JP)

Requested Patent: ☐ JP9288086

Application
Number: EP19970301197 19970224

Priority Number
(s): JP19960036753 19960223; JP19970025576 19970207

IPC Classification: G01N27/407; G01N27/419

EC Classification: G01N27/407C2, G01N27/419

Equivalents:

Cited Documents: EP0678740; EP0257842; US5217588; US5034112; US4927517; GB2288873;
EP0731351; DE4439901

Abstract

Disclosed is a sensing device to be used to know the NO_x concentration in a measurement gas, comprising a first chamber (54) for introducing the measurement gas therein through a first diffusion rate-determining section (58), a second chamber (56) for introducing an atmosphere in the first chamber (54) therein through a second diffusion rate-determining section (60), a main pumping cell (68) for controlling a partial pressure of oxygen in the first chamber (54), a measuring pumping cell (84) for pumping out oxygen in the second chamber (56), and a current-detecting means (including an ammeter (88)) for detecting a pumping current (I_{p2}) allowed to flow in accordance with operation of the measuring pumping cell (84). An inner pumping electrode (64) and a measuring electrode (72) exposed to the inside of the first chamber (54) are composed of cermet electrodes containing an alloy comprising Au of not less than 0.01 % and less than 1 %, and the balance principally composed of an element of the platinum group. Accordingly, it is possible to measure the concentration of NO_x in the measurement gas in a stable manner for a long period of time in a broad temperature range, without being affected by, for

example, oxygen, CO₂, and H₂O.



Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-288086

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 1 N 27/416

27/419

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 27/46

技術表示箇所

3 3 1

3 2 7 H

3 2 7 N

3 2 7 E

3 7 6

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-25576

(22) 出願日 平成9年(1997)2月7日

(31) 優先権主張番号 特願平8-36753

(32) 優先日 平8(1996)2月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 中垣 邦彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

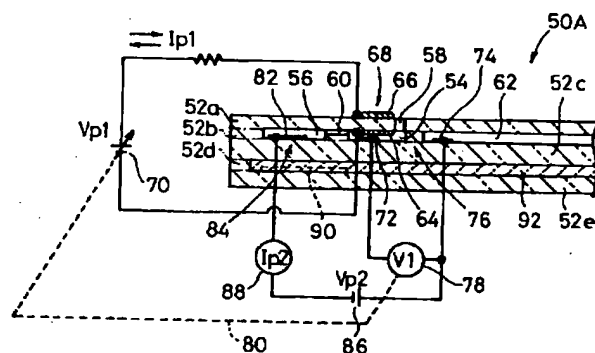
(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の測定装置

(57) 【要約】

【課題】 被測定ガス中のNO_x濃度を、酸素あるいはC O₂、H₂O等の影響を受けることなく、広い温度範囲において、長期間安定に測定可能にする。

【解決手段】 被測定ガス中のNO_x濃度を知るために、第1の拡散律速部58を通じて被測定ガスが導かれる第1室54と、その雰囲気気第2の拡散律速部60を通じて導かれる第2室56と、第1室54内の酸素分圧を制御する主ポンプセル68と、第2室56内の酸素を汲み出す測定用ポンプセル84と、測定用ポンプセル84の作動により流れるポンプ電流I_{p2}を検出する電流検出手段(電流計88を含む)を設けて構成する。そして、第1室54内に露呈する内側ポンプ電極64及び測定電極72を、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含めたサーメット電極にて構成する。

FIG.2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対の検出電極間に印加される測定用電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、

前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、

前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極が、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含むことを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 2】請求項 1 記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記測定用ポンプ手段は、前記一対の検出電極間に窒素酸化物を分解するのに十分な電圧を印加し、あるいは該測定用ポンプ手段に配設された窒素酸化物分解触媒のいずれか、あるいは両方の作用によって生成した酸素を、前記一対の検出電極間に印加される前記測定用電圧に基づいてポンピング処理することを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 3】一方が、外部空間からの被測定ガスの導入側に配設された一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、

前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段とを具備し、

前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極が、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含むことを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 4】請求項 3 記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記濃度検出手段は、該濃度検出手段に配設された窒素

酸化物分解触媒の作用によって生成された酸素と前記他方の検出電極側のガスに含まれる酸素との分圧差に応じた酸素濃淡電池起電力を発生することを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記合金のAu含有率が0.03%以上、0.8%未満であることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 6】請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

一方が、前記主ポンプ手段における前記一方のポンプ電極と対向するように配設された一対の測定電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段でのポンピング処理時における被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の測定電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じて生じる酸素濃淡電池起電力を測定する濃度測定手段と、

前記濃度測定手段にて検出された起電力に基づいて前記主ポンプ手段の前記制御電圧を調整する主ポンプ制御手段が設けられていることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 7】請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記主ポンプ手段における前記一対のポンプ電極のうち、前記被測定ガスの導入側に配設された一方のポンプ電極が、窒素酸化物に対する触媒活性の低い不活性材料からなることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 8】請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記一方の検出電極の近傍に形成された補助ポンプ電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記補助ポンプ電極と前記他方の検出電極間に印加される電圧に基づいて前記ポンピング処理する補助ポンプ手段が設けられていることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 9】請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記他方の測定電極は、基準ガスが導入される空間に露呈する位置に配設されていることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 10】請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記他方の測定電極は、前記他方の検出電極と共通に構成されていることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項 11】請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記主ポンプ手段は、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ前記被測定ガスが導入される第1室の内外に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極と、これら両電極にて挟まれた前記基体を有することを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項12】請求項1、2、5～11のいずれか1項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記測定用ポンプ手段は、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスが導入される第2室内に形成された検出電極と、

固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ基準ガスが導入される基準ガス導入室に形成された基準電極と、

前記検出電極と前記基準電極にて挟まれた前記基体を有することを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項13】請求項3～11のいずれか1項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記濃度検出手段は、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスが導入される第2室内に形成された検出電極と、

固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ基準ガスが導入される基準ガス導入室に形成された前記基準電極と、前記検出電極と前記基準電極にて挟まれた前記基体を有することを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項14】請求項6～13のいずれか1項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記濃度測定手段は、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ前記外部空間からの被測定ガスが導入される前記第1室内に形成された測定電極と、

固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ基準ガスが導入される基準ガス導入室に形成された前記基準電極と、前記測定電極と前記基準電極にて挟まれた前記基体を有することを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項15】請求項11～14のいずれか1項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記外部空間における前記被測定ガスの前記第1室への導入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第1の拡散律速部が設けられ、

前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の前記被測定ガスの前記第2室への導入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第2の拡散律速部が設けられていることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項16】請求項11～15のいずれか1項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記第2室における前記被測定ガスの前記検出電極への進入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第3の拡散律速部が設けられていることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項17】請求項11～16のいずれか1項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記第1室及び前記第2室を構成する前記各基体を所定温度に加熱する加熱手段を有することを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【請求項18】請求項2、4～17のいずれか1項に記載の窒素酸化物の測定装置において、

前記窒素酸化物分解触媒はRhサーメットであることを特徴とする窒素酸化物の測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排出ガスや大気中に含まれる窒素酸化物を測定する窒素酸化物の測定装置に関する。なお、金属組成の記述において、単に％というときは、特にことわりがなければ重量％を示すものとする。

【0002】

【従来の技術】例えば、ガソリン車やディーゼルエンジン車等の車両から排出される排出ガス中には、一酸化窒素（NO）、二酸化窒素（NO₂）等の窒素酸化物（NO_x）や、一酸化炭素（CO）、二酸化炭素（CO₂）、水（H₂O）、炭化水素（HC）、水素（H₂）、酸素（O₂）等が含まれている。この場合、NOはNO_x全体の約80％を占め、また、NOとNO₂とでNO_x全体の約95％を占めている。

【0003】このような排出ガス中に含まれるHC、CO、NO_xを浄化する三元触媒は、理論空燃比（A/F＝14.6）近傍で最大の浄化効率を示し、A/Fを16以上に制御した場合には、NO_xの発生量は減るが、触媒の浄化効率が低下し、結果的に、NO_xの排出量が増える傾向がある。

【0004】ところで、昨今、化石燃料の有効利用、地球温暖化防止のためのCO₂の排出量の抑制等の市場要求が増大しており、これに対応するために燃費を向上させる必要性が高まりつつある。このような要求に対して、例えば、リーン・バーン・エンジンの研究や、NO_x浄化触媒の研究等が行われつつあり、その中でもNO_xセンサのニーズが高まっている。

【0005】従来、このようなNO_xを検出するものとして、NO_x分析計がある。このNO_x分析計は、化学発光分析法を用いてNO_x固有の特性を測定するものであるが、装置自体がきわめて大がかりであり、高価となる不都合がある。また、NO_xを検出するための光学系部品を用いているため、頻繁なメンテナンスが必要である。更に、このNO_x分析計は、NO_xをサンプリングして測定するものであり、検出素子自体を流体内に直接挿入することができず、従って、自動車の排出ガス等のように、状況が頻繁に変動する過渡現象の解析には不向きなものである。

【0006】そこで、これらの不具合を解消するものとして、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体を用いて排出ガス中の所望のガス成分を測定するようにしたセンサが提案されている。

【0007】図11は、国際公開WO95/30146号に開示されたガス分析装置の構成を示す。この装置

は、細孔2を介してNOを含む被測定ガスが導入される第1室4と、細孔6を介して前記第1室4から被測定ガスが導入される第2室8とを備えている。前記第1室4および前記第2室8を構成する壁面は、酸素イオンを透過させることのできるジルコニア (ZrO_2) 隔壁10a、10bによって構成されている。第1室4および第2室8の一方の ZrO_2 隔壁10aには、それぞれの室内の酸素分圧を検出するための一対の測定電極12a、12b、14a、14bが配設されている。また、他方の ZrO_2 隔壁10bには、各室内の O_2 を室外に汲み出すためのポンプ電極16a、16bおよび18a、18bが配設されている。

【0008】このように構成されたガス分析装置では、細孔2を介して第1室4に導入された被測定ガスに含まれる酸素分圧が測定電極12a、12b間に生じる電位差として電圧計20により検出され、前記電位差を所定の値とすべく、ポンプ電極16a、16b間に電源22により100～200mVの電圧が印加され、これによって、第1室4内の O_2 が当該装置外に汲み出される。なお、この汲み出された酸素量は、電流計24によって測定することができる。

【0009】一方、 O_2 の殆どが除去された被測定ガスは、細孔6を介して第2室8に導入される。第2室8では、測定電極14a、14b間に生じる電位差を電圧計26で検出することにより、当該室内の酸素分圧が測定される。また、第2室8に導入された被測定ガス中に含まれるNOは、ポンプ電極18a、18b間に電源28によって印加された電圧により、

$NO \rightarrow (1/2) N_2 + (1/2) O_2$
として分解され、そのとき発生する O_2 が前記ポンプ電極18a、18bによって室外に汲み出される。そのとき発生する電流値を電流計30によって検出することにより、被測定ガス中に含まれるNOの濃度が測定される。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところで、少なくとも第1室4に設けられる電気化学的セルを用いた酸素ポンプにおける内側のポンプ電極16bには、 NO_x を分解する能力の低いAu、又はAuの含有率が1%と残部Ptからなる合金を使うことが望ましいとされている。

【0011】しかしながら、かかるAuのみ、あるいはAuを含む合金電極は、耐熱性に劣り、長時間使用すると、焼結により電極機能が低下し、酸素ポンプとして十分に機能させることができなくなるおそれがある。

【0012】本発明は、かかる従来の窒素酸化物の測定装置における欠点を解消すべくなされたものであって、その解決すべき課題とするところは、被測定ガス中の例えば NO_x 濃度を、酸素あるいは CO_2 、 H_2O 等の影響を受けることなく、かつ、広い温度範囲において、長時間安定に測定可能とした窒素酸化物の測定装置を提供

することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の本発明に係る窒素酸化物の測定装置は、外部空間に接する固体電解質と該固体電解質に接して設けられた一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対の検出電極間に印加される測定用電圧に基づいてポンピング処理する測定用ポンプ手段と、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される前記酸素の量に応じて生じるポンプ電流を検出する電流検出手段とを具備し、前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極に、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含んで構成する。

【0014】これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の測定用ポンプ手段に導かれる。測定用ポンプ手段は、内側検出電極と外側検出電極間に印加される測定用電圧に基づいて、前記被測定ガスのうち、酸素をポンピング処理する。前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該測定用ポンプ手段に生じるポンプ電流が電流検出手段により検出されることで、酸素量に応じた酸化物が測定される。

【0015】つまり、前記測定用ポンプ手段において、前記一対の検出電極間に前記窒素酸化物を分解するのに十分な電圧を印加するか、あるいは該測定用ポンプ手段に前記窒素酸化物を分解する窒素酸化物分解触媒を配設するようにすれば（請求項2記載の発明）、前記電圧及び／又は前記窒素酸化物分解触媒の作用により分解された窒素酸化物から生成された酸素がポンピング処理され、それによって生じるポンプ電流が電流検出手段により検出されることで、酸素量に応じた酸化物が測定される。

【0016】特に、本発明に係る窒素酸化物の測定装置においては、前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極に、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含むようにしている。該合金を含む電極は、窒素酸化物の分解触媒としての活性が極めて低く、低酸素分圧下でも窒素酸化物を分解することがないため、窒素酸化物の測定に際して妨害成分となる酸素を実

質的にゼロとなるまで、かつ、窒素酸化物の測定に影響を及ぼすことなく排除することができ、測定用ポンプ手段及び電流検出手段を通じて被測定ガスに含まれる窒素酸化物を高精度に、かつ、安定に測定することができる。

【0017】次に、請求項3記載の本発明に係る窒素酸化物の測定装置は、外部空間に接する固体電解質と該固体電解質に接して設けられた一対のポンプ電極を有し、かつ、前記外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記一対のポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理して、処理雰囲気中の酸素分圧をNOが分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、一方が、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスの導入側に設けられた一対の検出電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する濃度検出手段と、前記濃度検出手段により発生する前記起電力を検出する電圧検出手段とを具備し、前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極に、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含めて構成する。

【0018】これにより、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、該酸素は所定濃度に調整される。前記主ポンプ手段にて酸素の濃度が調整された被測定ガスは、次の濃度検出手段に導かれ、該濃度検出手段において、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた酸素濃度電池起電力が発生し、該起電力が電圧検出手段により検出されることで、酸素量に応じた窒素酸化物が測定される。

【0019】この場合、前記濃度検出手段において、該濃度検出手段に前記窒素酸化物を分解する窒素酸化物分解触媒を配設するようにすれば（請求項4記載の発明）、該窒素酸化物分解触媒の作用によって分解された窒素酸化物から生成された酸素の量と他方の検出電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた酸素濃度電池起電力が一対の検出電極間に発生し、該起電力が電圧検出手段により検出されることで、酸素量に応じた窒素酸化物が測定される。

【0020】特に、本発明に係る窒素酸化物の測定装置においては、前記外部空間から導入された被測定ガスの処理空間に露呈する少なくとも一つの電極に、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含むようにしている。該合金を含む電極は、窒素酸化物の分解触媒としての活性が極めて低く、低酸素分圧下でも窒素酸化物を分解することがないため、窒素酸化物の測定に際して妨害成分となる酸素を実

質的にゼロとなるまで、かつ、窒素酸化物の測定に影響を及ぼすことなく排除することができ、測定用ポンプ手段及び電流検出手段を通じて被測定ガスに含まれる窒素酸化物を高精度に、かつ、安定に測定することができる。

【0021】また、前記構成において、前記合金を含む電極のAu含有率は0.03%以上、0.8%未満であることが好ましい（請求項5記載の発明）。

【0022】即ち、前記合金を含む電極をサーメットにて構成した場合は、Au量が0.8%以上では、電極の焼き付け工程で焼結による目詰まりが起こり易く、酸素ポンプとしての機能が低下するため、Au量は0.8%未満とするのが好ましい。

【0023】また、窒素酸化物の測定精度を高めるには、測定ポンプ手段あるいは濃度検出手段の検出値（電流値あるいは電圧値）に現れるオフセット成分をなるべく小さくする必要があるが、Au添加量が0.01%以下では、触媒活性が十分低下しないため、被測定ガス中に共存する酸素を窒素酸化物の分解を伴わずに汲み出すのに必要な酸素濃度電池起電力の範囲において、NOの分解が起こってしまい、正確な窒素酸化物の量を測定することが困難となる。

【0024】従って、前記合金を含む電極のAu含有率は0.03%以上、0.8%未満であることが好ましい。

【0025】また、合金の主要成分である白金族元素としては、Pt、Rh等を用いることができ、特にPtとAuとの合金が低触媒活性の点で望ましい。

【0026】そして、前記構成において、一方が、前記主ポンプ手段における前記一方のポンプ電極と対向するように配設された一対の測定電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段でのポンピング処理時における被測定ガスに含まれる酸素の量と他方の測定電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じて生じる酸素濃度電池起電力を測定する濃度測定手段と、前記濃度測定手段にて検出された起電力に基づいて前記主ポンプ手段の前記制御電圧を調整する前記主ポンプ制御手段を設けるようにしてもよい（請求項6記載の発明）。

【0027】これにより、前記濃度測定手段において、前記主ポンプ手段でのポンピング処理時における前記被測定ガスに含まれる酸素の量と前記他方の測定電極側のガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力が発生する。そして、主ポンプ制御手段を通じ、前記起電力に基づいて、前記主ポンプ手段における一対のポンプ電極間に印加される制御電圧のレベルが調整される。

【0028】主ポンプ手段は、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素を制御電圧のレベルに応じた量ほどポンピング処理する。前記レベル調整された制御電圧の主ポンプ手段への供給によって、前記被測定ガスにおける酸素の濃度は、所定レベルにフィードバック制御

されることとなる。

【0029】また、前記構成において、前記主ポンプ手段における前記一対のポンプ電極のうち、前記被測定ガスの導入側に配設された一方のポンプ電極を、窒素酸化物に対する触媒活性の低い不活性材料にて構成することが好ましい（請求項7記載の発明）。この場合、前記一方のポンプ電極上での窒素酸化物の分解作用が一層好適に抑制される。

【0030】また、前記構成において、前記一方の検出電極の近傍に形成された補助ポンプ電極を有し、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素を、前記補助ポンプ電極と前記他方の検出電極間に印加される電圧に基づいて前記ポンピング処理する補助ポンプ手段を設けるようにしてもよい（請求項8記載の発明）。

【0031】これにより、まず、主ポンプ手段にて所定のガス成分が所定濃度に粗調整された被測定ガスは、更に補助ポンプ手段によって所定のガス成分の濃度が微調整される。

【0032】一般に、外部空間における被測定ガス中の所定ガス成分の濃度が大きく（例えば0から20%）変化すると、主ポンプ手段に導かれる被測定ガスの所定ガス成分の濃度分布が大きく変化し、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段に導かれる所定ガス成分量も変化する。

【0033】このとき、主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスにおける酸素濃度は、補助ポンプ手段でのポンピング処理にて微調整されることになるが、主ポンプ手段でのポンピング処理によって、前記補助ポンプ手段に導かれる被測定ガス中の酸素の濃度変化は、外部空間からの被測定ガス（主ポンプ手段に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化よりも大幅に縮小されるため、測定用ポンプ手段における一方の検出電極近傍あるいは濃度検出手段における一方の検出電極近傍での所定ガス成分の濃度を精度よく一定に制御することができる。

【0034】従って、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段に導かれる所定ガス成分の濃度は、前記被測定ガス（主ポンプ手段に導かれる被測定ガス）における酸素の濃度変化の影響を受け難くなり、その結果、電流検出手段にて検出されるポンプ電流値あるいは電圧検出手段にて検出される起電力は、前記被測定ガスにおける所定ガス成分の濃度変化に影響されず、被測定ガス中に存在する目的成分量に正確に対応した値となる。

【0035】そして、請求項1～8のいずれか1項に記載の発明において、他方の測定電極を基準ガスが導入される空間に露呈する位置に配設することで（請求項9記載の発明）、被測定ガスに含まれる酸素と基準ガスに含まれる酸素との比較を行うことができ、より正確な酸化物の検出を行うことができる。

【0036】特に、前記他方の測定電極を、前記他方の検出電極と共通に構成することが好ましい（請求項10記載の発明）。この場合、濃度測定手段における他方の測定電極と測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段における他方の検出電極との共通電極が基準ガスの導入空間に露呈することになり、濃度測定手段、測定用ポンプ手段、濃度検出手段の各検出処理における基準電極として定義することができ、これに準じて、濃度測定手段における一方の測定電極並びに測定用ポンプ手段及び濃度検出手段における一方の検出電極をそれぞれ測定電極並びに検出電極と定義することができる。

【0037】なお、前記主ポンプ手段は、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ、前記被測定ガスが導入される第1室の内外に形成された内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極と、これら両電極にて挟まれた前記基体にて構成することができる（請求項11記載の発明）。

【0038】また、前記測定用ポンプ手段は、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスが導入される第2室内に形成された検出電極と、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ、基準ガスが導入される基準ガス導入室に形成された基準電極と、前記検出電極と前記基準電極にて挟まれた前記基体にて構成することができる（請求項12記載の発明）。

【0039】また、前記濃度検出手段は、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスが導入される第2室内に形成された検出電極と、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ、基準ガスが導入される基準ガス導入室に形成された基準電極と、前記検出電極と前記基準電極にて挟まれた前記基体にて構成することができる（請求項13記載の発明）。

【0040】また、前記濃度測定手段は、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ、前記外部空間からの被測定ガスが導入される前記第1室内に形成された測定電極と、固体電解質からなる基体にて囲まれ、かつ、基準ガスが導入される基準ガス導入室に形成された前記基準電極と、前記測定電極と前記基準電極にて挟まれた前記基体にて構成することができる（請求項14記載の発明）。

【0041】更に、前記構成において、前記外部空間における前記被測定ガスの前記第1室への導入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第1の拡散律速部を設け、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の前記被測定ガスの前記第2室への導入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第2の拡散律速部を設けるようにしてもよい（請求項15記載の発明）。

【0042】また、前記第2室における前記被測定ガスの前記検出電極への進入経路に、前記被測定ガスに対し

て所定の拡散抵抗を付与する第3の拡散律速部を設けるようにしてもよい（請求項16記載の発明）。

【0043】更に、前記構成において、前記第1室及び前記第2室を構成する前記各基体を所定温度に加熱する加熱手段を設けるようにしてもよい（請求項17記載の発明）。これにより、前記窒素酸化物の検出動作は、加熱手段によって第1室及び第2室が所定の温度に加熱されて行われることから、測定用ポンプ手段あるいは濃度検出手段による酸素の検出が高精度に行われる。

【0044】なお、前記固体電解質としては、 ZrO_2 等のセラミックスを用いた酸素イオン伝導性固体電解質が好適であり、また、第1拡散律速部又は第2拡散律速部は、第1室及び第2室内の被測定ガスの状態を設定された所望の状態とすべく、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する多孔質材料を用いると好適である。

【0045】第1室、第2室内に配設される電極あるいは触媒を構成する窒素酸化物分解触媒は、Rhサーメットを用いると好適である（請求項18記載の発明）。

【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る窒素酸化物の測定装置を例えば車両の排気ガスや大気中に含まれる NO 、 NO_2 等の窒素酸化物を測定する窒素酸化物の測定装置に適用したいくつかの実施の形態例を図1～図10を参照しながら説明する。

【0047】まず、第1の実施の形態に係る測定装置50Aは、図1及び図2に示すように、全体として、長尺な板状体形状に構成されており、 ZrO_2 等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックスよりなる例えば5枚の固体電解質層52a～52eが積層されて構成され、下から1層目が基板層52eとされ、下から2層目及び4層目が第1及び第2のスペーサ層52d及び52bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2の固体電解質層52c及び52aとされている。

【0048】具体的には、基板層52e上に第1のスペーサ層52dが積層され、更に、この第1のスペーサ層52d上に第1の固体電解質層52c、第2のスペーサ層52b及び第2の固体電解質層52aが順次積層されている。

【0049】第2の固体電解質層52aの下面、第2のスペーサ層52bの側面並びに第1の固体電解質層52cの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室54と、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物(NO_x)を測定するための第2室56が区画、形成されている。

【0050】また、第2の固体電解質層52aのうち、第1室54に対応する箇所に、外部の被測定ガス存在空間と第1室54とを連通させるための貫通孔（第1の拡散律速部）58が設けられている。

【0051】第1及び第2の固体電解質層52c及び52a間には、測定装置50Aの先端部分において第2のスペーサ層52bが挟設され、第1室54と第2室56間において第2の拡散律速部60が挟設されている。

【0052】そして、第2の固体電解質層52aの下面、第2のスペーサ層52bの側面並びに第1の固体電解質層52cの上面によって、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えば大気が導入される空間（基準ガス導入空間62）が区画、形成されている。

【0053】即ち、この第1の実施の形態に係る測定装置50Aにおいては、第1室54、第2室56及び基準ガス導入空間62は、共に第2のスペーサ層52bの積層位置に形成され、ほぼ同一面上に配置された形となっている。

【0054】ここで、前記第1及び第2の拡散律速部58及び60は、第1室54及び第2室56にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、例えば、被測定ガスを導入することができる多孔質材料又は所定の断面積を有した小孔からなる通路として形成することができる。

【0055】特に、第2の拡散律速部60内には、 ZrO_2 等からなる多孔質体が充填、配置されて、前記第2の拡散律速部60の拡散抵抗が前記第1の拡散律速部58における拡散抵抗よりも大きくされている。

【0056】また、前記第2の固体電解質層52aの下面のうち、前記第1室54を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる内側ポンプ電極64が形成され、前記第2の固体電解質層52aの上面のうち、前記内側ポンプ電極64に対応する部分に、外側ポンプ電極66が形成されており、これら内側ポンプ電極64、外側ポンプ電極66並びにこれら両電極64及び66間に挟まれた第2の固体電解質層52aにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル68が構成されている。

【0057】そして、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64と外側ポンプ電極66間に、外部の可変電源70を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧） V_p を印加して、外側ポンプ電極66と内側ポンプ電極64間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 I_p を流すことにより、前記第1室54内における雰囲気中の酸素を外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室54内に汲み入れることができるようになっている。

【0058】また、前記第1の固体電解質層52cの上面のうち、前記第1室54を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部60に近接する部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる測定電極72が形成され、前記第1の固体電解質層52cの下面のうち、基準ガス導入空間62に露呈する部分に基準電極74が形成されており、これら測定電極72、基準電極74及び第1の固体電解質層52cによって、電気化学的なセ

ンサセル、即ち、制御用酸素分圧検出セル76が構成されている。

【0059】この制御用酸素分圧検出セル76は、第1室54内の雰囲気と基準ガス導入空間62内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極72と基準電極74との間に発生する起電力を電圧計78にて測定することにより、前記第1室54内の雰囲気中の酸素分圧が検出できるようになっている。

【0060】即ち、基準電極74及び測定電極72間に生じる電圧V1は、基準ガス導入空間62に導入される基準ガスの酸素分圧と、第1室54内の被測定ガスの酸素分圧との差に基づいて生じる酸素濃度電池起電力であり、ネルンストの式として知られる

$$V1 = RT / 4F \cdot \ln (P1(O_2) / P0(O_2))$$

R：気体定数

T：絶対温度

F：ファラデー数

P1(O₂)：第1室54内の酸素分圧

P0(O₂)：基準ガスの酸素分圧

の関係を有している。そこで、前記ネルンストの式に基づく電圧V1を電圧計78によって測定することで、第1室54内の酸素分圧を検出することができる。

【0061】前記検出された酸素分圧値は可変電源70のポンプ電圧をフィードバック制御系80を通じて制御するために使用され、具体的には、第1室54内の雰囲気中の酸素分圧が、次の第2室56において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値となるように、主ポンプセル68のポンプ動作が制御される。

【0062】また、この第1の実施の形態に係る測定装置50Aにおいては、図2に示すように、前記第1の固体電解質層52cの上面のうち、前記第2室56を形づくる上面であって、かつ第2の拡散律速部60から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極82が形成され、該検出電極82、前記基準電極74及び第1の固体電解質層52cによって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル84が構成される。

【0063】前記検出電極82は、酸化物分解触媒、例えばRhサーメット、あるいは触媒活性の低い材料、あるいは触媒活性の低い材料の近傍に酸化物分解触媒を配置する等の構成を適宜選択できる。

【0064】この第1の実施の形態に係る測定装置50Aにおいては、検出電極82は、被測定ガス成分たるNO_xを還元し得る金属であるRhとセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第2室56内の雰囲気中に存在するNO_xを還元するNO_x還元触媒として機能するほか、前記基準電極74との間に、直流電源86を通じて一定電圧Vp2が印加されることによって、第2室56内の雰

気中の酸素を基準ガス導入空間62に汲み出せるようになっている。この測定用ポンプセル84のポンプ動作によって流れるポンプ電流Ip2は、電流計88によって検出されるようになっている。

【0065】また、この第1の実施の形態に係る測定装置50Aにおいては、第1の固体電解質層52c及び基板層52eに挟まれ、かつ、第1のスペーサ層52dにて三方が囲まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ90が埋設されている。このヒータ90は、酸素イオンの伝導性を高めるために設けられるもので、該ヒータ90の上下面には、基板層52e及び第1の固体電解質層52cとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等のセラミック層92が形成されている。

【0066】前記ヒータ90は、図2に示すように、測定装置50Aの先端側に位置する第2室56側に偏倚して配設されており、第1室54よりも第2室56がより高温に、換言すれば内側ポンプ電極64や測定電極72よりも、検出電極82の方がより高温に加熱されるようになっている。

【0067】例えば、被測定ガスのガス温度が300℃～850℃の間で変化するとき、第1室54内の内側ポンプ電極64や測定電極72が400℃～900℃に、第2室56内の検出電極82が700℃～900℃に加熱されるように、前記ヒータ90が配置される。これは、固体電解質層の酸素イオン伝導性を所定の値に維持するためと、電極の分極を小さくし、触媒の活性を維持することを目的としている。

【0068】特に、この第1の実施の形態に係る測定装置50Aにおいては、第1室54内又は第2室56内に露呈される前記複数の電極（内側ポンプ電極64、測定電極72及び検出電極82）のうち、少なくとも一つの電極、例えば内側ポンプ電極64及び測定電極72を、被測定ガス中のNO_x成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いて構成するようにしている。この場合、例えばLa₃CuO₄等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいはAu等の触媒活性の低い金属とPt族金属とセラミックスのサーメットで構成することが好ましい。

【0069】更に、電極材料にAuと白金族元素の合金を含める場合は、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含めることが望ましく、より好ましくは、前記合金のAuの含有率が0.03%以上、0.8%未満とする。

【0070】Auと白金族元素とは、予め合金粉末としたものをペースト状でサーメットとして焼き付けてもよく、また、Ptのみからなる電極に少量のAuを無電解めっき等の方法で付着させ、高温でのエージング、あるいは使用中に熱拡散によって合金化してもよい。第1の実施の形態に係る測定装置50Aは、基本的には以上の

ように構成されるものであり、次にその作用効果について説明する。

【0071】酸化物の測定に先立ち、当該第1の実施の形態に係る測定装置50Aを第1室54内に被測定ガスが導入できる状態に設定する。次いで、ヒータ90に通電し、例えば測定装置50Aにおける第1室54の第1及び第2の固体電解質層52c及び52aを400℃～900℃に加熱すると共に、第2室56の第1及び第2の固体電解質層52c及び52aを700℃～900℃に加熱する。測定装置50Aをこのような温度状態に加熱することにより、第1及び第2の固体電解質層52c及び52aが所望の状態に活性化されることになる。

【0072】次に、前述のように設定した測定装置50Aに対して被測定ガスを導入することにより、前記被測定ガス中に含まれるNO_x等の酸化物の測定を開始する。

【0073】第1の拡散律速部58を介して所定の拡散抵抗のもとに第1室54内に導入された被測定ガスは、可変電源70によって外側ポンプ電極66及び内側ポンプ電極64間に印加された所定のポンプ電圧V_{p1}によって、その中に含まれる酸素分圧が所定値に制御される。即ち、第1室54内の酸素分圧は、電圧計78によって検出される基準電極74及び測定電極72間の電圧V₁に基づいて測定することができる。

【0074】この電圧V₁は、前述したネルンストの式で規定される酸素濃淡電池起電力であり、この電圧V₁が例えば203mV（500℃）となるようにフィードバック制御系80を通じて可変電源70のポンプ電圧V_{p1}を制御することで、第1室54内の酸素分圧が所定値、例えば10⁻⁶atmに制御される。なお、第1の拡散律速部58は、主ポンプセル68の内側ポンプ電極64及び外側ポンプ電極66間にポンプ電圧V_{p1}を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間（第1室54）に拡散流入する量を絞り込み、前記主ポンプセル68に流れるポンプ電流I_{p1}を抑制する働きをしている。

【0075】また、第1室54内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ90による加熱環境下においても、内側ポンプ電極64や測定電極72にて雰囲気中のNOが分解されない酸素分圧下の状態、例えばNO→1/2N₂+1/2O₂の反応が起こらない酸素分圧下の状況が形成される。

【0076】これは、第1室54内において被測定ガス（雰囲気）中のNO_xがN₂とO₂にまで分解されると、第2室56内でのNO_xの正確な測定ができなくなるからであり、この意味において、第1室54内においてNOの分解に関与する成分（少なくとも主ポンプセル68における内側ポンプ電極64の成分）にてNOが分解され得ない状況を形成する必要がある。

【0077】第1室54において所定の酸素分圧に制御

された被測定ガスは、第1の拡散律速部58よりも拡散抵抗が大きく設定された第2の拡散律速部60を介して第2室56に導入される。

【0078】第2室56では、基準電極74と検出電極82との間に当該第2室56内の酸素を十分に汲み出すことのできる所定のポンプ電圧V_{p2}、例えば449mV（700℃）が電源86によって印加されており、このポンプ電圧V_{p2}によって、被測定ガスに含まれるNO、NO₂等のNO_xがRhサーメットからなる酸化物分解触媒としての検出電極82によって分解されるか、あるいは、検出電極82とは別に存在する触媒で分解され、それによって発生した酸素が第1の固体電解質層52cを介して基準ガス導入空間62側に汲み出される。このとき、酸素イオンの移動によって生じた電流値I_{p2}は、電流計88によって測定され、この電流値I_{p2}から被測定ガス中に含まれる所定の酸化物、例えば、NO、NO₂等のNO_xの濃度が測定されることになる。

【0079】ここで、前記第1の実施の形態に係る測定装置50Aの測定原理を、図3を参照しながら更に詳しく説明する。

【0080】この図3において、被測定ガスは、第1の拡散律速部58を通じて第1室54に導入され、該第1室54内の酸素分圧は、主ポンプセル68によってNOが分解されない所定の、望ましくは低い値に制御される。

【0081】そして、前記酸素分圧が制御された第1室54内の雰囲気は、該第1室54と第2の拡散律速部60を介して連通する第2室56に導かれ、該第2室56においてNO_xが分解され、その際に生成される酸素を測定用ポンプセル84を用いてガス拡散律速条件下で該第2室56中より汲み出し、該測定用ポンプセル84に流れる電流値I_{p2}により、被測定ガス中のNO_x量が測定される。

【0082】この方法では、NO_x濃度：C_nは、 $C_n = k \cdot I_{p2} - A$ で求められる。但し、kは感度係数、I_{p2}は測定用ポンプセル84に流れる電流値、Aは第1室54に残留する少量の酸素に起因する定数である。

【0083】前記I_{p2}は、その大部分は被測定ガス中のNO_x成分が分解されて生成された酸素によるものであり、従来の方法に比べ、被測定ガス中の酸素による影響を排除した状態で、微量のNO_xまで精度よく測定することができる。なお、外側ポンプ電極66及び基準電極74は、第1室54内及び第2室56内の酸素を放出できる雰囲気中に形成されていればよく、例えば空気中であってもよい。

【0084】このように、前記第1の実施の形態に係る測定装置50Aにおいては、前記第1室54内に露呈する内側ポンプ電極64及び測定電極72として、Auと残部が主として白金族元素とからなる合金を含む電極にて構成するようにしている。該合金を含む電極は、窒素

酸化物の分解触媒としての活性が極めて低く、低酸素分圧下でも窒素酸化物を分解することがないため、窒素酸化物の測定に際して妨害成分となる酸素を実質的にゼロとなるまで、かつ、窒素酸化物の測定に影響を及ぼすことなく排除することができる。これは、測定用ポンプセル84及び電流計88を通じて被測定ガスに含まれる窒素酸化物を高精度に、かつ、安定に測定できることにつながる。

【0085】ここで、Auの含有率を0.03%以上、0.8%未満とする根拠について図4及び図5を参照しながら説明する。

【0086】まず、図4は、第1の実施の形態に係る測定装置50Aを、装置温度600℃下であって、かつ、ディーゼルエンジンの排気ガス中で作動させた際の主ポンプセル68のインピーダンスが初期値の5倍になるまでの時間と、Au-Pt系合金電極の組成との関係を示すグラフであり、Au量が1%以上では合金電極が焼結し易くなり、主ポンプセルのインピーダンスが上昇することによって、高温での耐久性に欠けることを示している。

【0087】更に、前記内側ポンプ電極64及び測定電極72をサメットにて構成した場合においては、Au量を0.8%以上とした場合、電極の焼き付け工程で焼結による目詰まりが起り易く、酸素ポンプとしての機能が低下するため、Au量は0.8%未満とすることが好ましい。

【0088】次に、図5は、第1の実施の形態に係る測定装置50Aにおいて、第1室54内に設けられた内側ポンプ電極64及び測定電極72をAu-Pt系合金を含む電極とした場合に、装置温度680℃、酸素=0.3%、 $H_2O=3\%$ 、 $NO=5000ppm$ 、残りが窒素の混合ガスを測定した場合に、制御用酸素分圧検出セル76に発生する起電力V1と、測定用ポンプセル84に流れる電流Ip2との関係を示す。

【0089】窒素酸化物の測定精度を高めるには、測定ポンプセル84のポンプ電流値Ip2に現れるオフセット成分（オフセット電流）をなるべく小さくする必要がある。この例では、オフセット電流をNO換算で1ppm以下にしたいため、制御用酸素分圧検出セル76における起電力V1を約250mV以上に設定する必要がある。しかし、図5に示す関係からわかるように、Au添加量が0.01%以下では、触媒活性が十分低下しないため、被測定ガス中に共存する酸素をNOの分解を伴わずに汲み出すのに必要な酸素濃度電池起電力の領域（起電力V1 \geq 250mVの領域）において、NOの分解が起こってしまい、正確な窒素酸化物の量を測定することが困難となる。従って、前記Au-Pt系合金中のAu量は0.01%以上、望ましくは0.03%以上とするのが好ましい。

【0090】また、合金の主要成分である白金族元素と

しては、Pt、Rh等を用いることができ、特にPtとAuとの合金が低触媒活性の点で望ましい。

【0091】次に、図6を参照しながら前記第1の実施の形態に係る測定装置50Aの変形例について説明する。なお、図2と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0092】この変形例に係る測定装置50Aaは、図6に示すように、前記第1の実施の形態に係る測定装置50A（図2参照）とほぼ同じ構成を有するが、全体として、 ZrO_2 等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックスよりなる6枚の固体電解質層52a~52fが積層されて構成され、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層52f及び52eとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層52d及び52bとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層52c及び52aとされている点で異なる。

【0093】更に、この変形例に係る測定装置50Aaは、第2の基板層52bと第1の固体電解質層52cとの間において、第1の固体電解質層52cの下面、第2の基板層52bの上面及び第1のスペーサ層52dの側面によって、基準ガス導入空間62が区画、形成されている。

【0094】また、第1及び第2の固体電解質層52c及び52a間に第2のスペーサ層52bが挟設されると共に、第1及び第2の拡散律速部58及び60が挟設されている。

【0095】そして、第2の固体電解質層52aの下面、第1及び第2の拡散律速部58及び60の側面並びに第1の固体電解質層52cの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室54が区画、形成され、第2の固体電解質層52aの下面、第2の拡散律速部60の側面、第2のスペーサ層52bの側面並びに第1の固体電解質層52cの上面によって、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物(NO_x)を測定するための第2室56が区画、形成される。

【0096】それ以外の構成並びに窒素酸化物の測定原理については、前記第1の実施の形態に係る測定装置50Aと同じであるため、ここではその重複説明を省略する。

【0097】この変形例に係る測定装置50Aaは、第1の実施の形態に係る測定装置50Aと同様に、第1室54内に設けられた内側ポンプ電極64と測定電極72が、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含むようにしているため、窒素酸化物の測定に際して妨害成分となる酸素を実質的にゼロとなるまで、かつ、窒素酸化物の測定に影響を及ぼすことなく排除することができ、測定用ポンプセル84及び電流計88を通じて被測定ガスに含まれる窒素酸

化物を高精度に、かつ、安定に測定することができる。

【0098】次に、図7を参照しながら第2の実施の形態に係る測定装置50Bについて説明する。なお、図6と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0099】この第2の実施の形態に係る測定装置50Bは、図7に示すように、前記変形例に係る測定装置50Aa（図6参照）とほぼ同じ構成を有するが、測定用ポンプセル84に代えて、測定用酸素分圧検出セル100が設けられている点で異なる。

【0100】この測定用酸素分圧検出セル100は、第1の固体電解質層52cの上面のうち、前記第2室56を形づくる上面に形成された検出電極102と、前記第1の固体電解質層52cの下面に形成された前記基準電極74と、前記第1の固体電解質層52cによって構成されている。

【0101】この場合、測定用酸素分圧検出セル100における検出電極102と基準電極74との間に、検出電極102の周りの雰囲気と基準電極74の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力（酸素濃度電池起電力）V2が発生することとなる。

【0102】従って、前記検出電極102及び基準電極74間に発生する起電力（電圧）V2を電圧計104にて測定することにより、検出電極102の周りの雰囲気中の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分（NOx）の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値V2として検出される。

【0103】前記起電力V2の変化の度合いが、NOx濃度を表すことになる。つまり、前記検出電極102と基準電極74と第1の固体電解質層52cとから構成される測定用酸素分圧検出セル100から出力される起電力V2が、被測定ガス中のNOx濃度を表すことになる。

【0104】そして、この第2の実施の形態に係る測定装置50Bにおいても、第1の実施の形態に係る測定装置50Aと同様に、第1室54内に設けられた内側ポンプ電極64と測定電極72が、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金を含むようにしているため、窒素酸化物の測定に際して妨害成分となる酸素を実質的にゼロとなるまで、かつ、窒素酸化物の測定に影響を及ぼすことなく排除することができ、測定用酸素分圧検出セル及び電圧計を通じて被測定ガスに含まれる窒素酸化物を高精度に、かつ、安定に測定することができる。

【0105】次に、図8を参照しながら第3の実施の形態に係る測定装置50Cについて説明する。なお、図2と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0106】この第3の実施の形態に係る測定装置50Cは、図8に示すように、前記第1の実施の形態に係る

測定装置50Aとほぼ同様の構成を有するが、検出電極82を被覆するように、第3の拡散律速部110を構成する多孔質 Al_2O_3 層あるいは多孔質 ZrO_3 層が形成されている点と、補助ポンプセル112が設けられている点で異なる。

【0107】この補助ポンプセル112は、前記第2の固体電解質層52aの下面のうち、前記第2室56を形づくる下面全面に形成された平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる補助ポンプ電極114と、前記基準電極74と、第2の固体電解質層52a、第2のスペーサ層52b及び第1の固体電解質層52cにて構成されている。

【0108】前記補助ポンプ電極114は、前記主ポンプセル68における内側ポンプ電極64と同様に、被測定ガス中のNOx成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いて構成するようにしている。この場合、0.01%以上、1%未満のAuと、残部が主として白金族元素からなる合金であって、より好ましくは、Au含有率が0.03%以上、0.8%未満の合金を含むようにしている。

【0109】そして、前記補助ポンプセル112における補助ポンプ電極114と基準電極74間に、外部の電源116を通じて所望の一定電圧Vp3を印加することにより、第2室56内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間62に汲み出せるようになっている。

【0110】これによって、第2室56内の雰囲気中の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（NOx）が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされる。この場合、第1室54における主ポンプセル68の働きにより、この第2室56内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第2室56における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0111】また、この第3の実施の形態に係る測定装置50Cにおいては、前記定電圧（直流）電源86は、第3の拡散律速部110により制限されたNOxの流入下において、測定用ポンプセル84で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【0112】従って、前記構成を有する第3の実施の形態に係る測定装置50Cにおいては、前記第2室56内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第3の拡散律速部110を通じて所定の拡散抵抗の下に、検出電極82に導かれることとなる。

【0113】ところで、前記主ポンプセル68を動作させて第1室54内の雰囲気中の酸素分圧をNOx測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、制御用酸素分圧検出セル76にて検出される電圧V1が一定となるように、フィードバック制御系80を通じて可変電源70のポンプ電圧Vp1を調

整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば0～20%に変化すると、通常、第2室56内の雰囲気及び検出電極82付近の雰囲気中の酸素分圧は、僅かに変化するようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、測定電極72上の第1室54の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【0114】しかし、この第3の実施の形態に係る測定装置50Cにおいては、第2室56に対して、その内部の雰囲気中の酸素分圧を常に一定に低い酸素分圧値となるように、補助ポンプセル112を設けるようにしているため、第1室54から第2室56に導入される雰囲気中の酸素分圧が被測定ガス中の酸素濃度に応じて変化しても、前記補助ポンプセル112のポンプ動作によって、第2室56内の雰囲気中の酸素分圧を常に一定の低い値とすることができ、その結果、NO_xの測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【0115】そして、検出電極82に導入された被測定ガスのNO_xは、該検出電極82の周りにおいて還元又は分解されて、例えば $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ の反応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプセル84を構成する検出電極82と基準電極74との間には、酸素が第2室56から基準ガス導入空間62側に汲み出される方向に、所定の電圧V_{p2}、例えば430mV(700℃)が印加される。

【0116】従って、測定用ポンプセル84に流れるポンプ電流I_{p2}は、第2室56に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第2室56内の酸素濃度と検出電極82にてNO_xが還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【0117】この場合、第2室56内の雰囲気中の酸素濃度は、補助ポンプセル112にて一定に制御されていることから、前記測定用ポンプセル84に流れるポンプ電流I_{p2}は、NO_xの濃度に比例することになる。また、このNO_xの濃度は、第3の拡散律速部110にて制限されるNO_xの拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプセル84から電流計88を通じて正確にNO_x濃度を測定することが可能となる。

【0118】例えば、補助ポンプセル112にて制御された第2室56内の雰囲気中の酸素分圧が0.02ppmで、被測定ガス中のNO_x成分たるNO濃度が100ppmとすると、NOが還元又は分解されて発生する酸素濃度50ppmと第2室56内の雰囲気中の酸素濃度0.02ppmとの和(=50.02ppm)に相当するポンプ電流I_{p2}が流れることとなる。従って、測定用ポンプセル84におけるポンプ電流値I_{p2}は、NO_xがほとんど還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともない。

【0119】次に、図9を参照しながら第4の実施の形態に係る測定装置50Dについて説明する。なお、図7及び図8と対応するものについては同符号を付してその重複説明を省略する。

【0120】この第4の実施の形態に係る測定装置50Dは、図9に示すように、前記第2の実施の形態に係る測定装置50B(図7参照)とほぼ同様の構成を有するが、第3の実施の形態に係る測定装置50C(図8参照)と同じように、測定用酸素分圧検出セル100における検出電極102を被覆するように、第3の拡散律速部110を構成する多孔質Al₂O₃層あるいは多孔質ZrO₃層が形成されている点と、補助ポンプセル112が設けられている点で異なる。

【0121】ここで、図10の特性図を参照しながら前記第4の実施の形態に係る測定装置50Dの検出原理を説明する。

【0122】まず、外部空間のNO濃度が0ppmのとき、第1室54内の雰囲気中の酸素分圧が $1.3 \times 10^{-7} \text{atm}$ 、即ち、起電力V₁≒約300mVに保たれるように、主ポンプセル68におけるポンプ電圧V_{p1}を制御する。

【0123】次に、補助ポンプセル112に印加される設定電圧V_{p3}を460mVに設定する。補助ポンプセル112の作用により、第2室56内の酸素分圧は、 $6.1 \times 10^{-11} \text{atm}$ に制御され、その結果、前記測定用酸素分圧検出セル100における検出電極102と基準電極74との間の起電力V₂は約460mVとなる。

【0124】この場合、第2室56内の酸素分圧が $6.1 \times 10^{-11} \text{atm}$ であっても、第1室54内の酸素分圧が $1.3 \times 10^{-7} \text{atm}$ であるため、可燃ガス成分は第1室54内で酸化され、NO_x感度に影響しない。

【0125】そして、外部空間のNO濃度が徐々に増加すると、前記検出電極102も上述した測定用ポンプセル84(図6参照)における検出電極82と同様に、NO_x還元触媒として機能することから、前記検出電極102では、NOの還元又は分解反応が引き起こされ、該検出電極102の周りの雰囲気中の酸素濃度が上がり、これによって、検出電極102と基準電極74間に発生する起電力V₂が徐々に低下することとなる。図10の特性図では、NO濃度が例えば300ppm、500ppm、1000ppmというように徐々に増加するにつれて、電圧計104にて検出される起電力V₂は、300mV、250mV、220mVというように徐々に低下している。

【0126】前記起電力V₂の低下の度合いが、NO濃度を表すことになる。つまり、前記検出電極102と基準電極74と第1の固体電解質層52cとから構成される測定用酸素分圧検出セル100から出力される起電力V₂が、被測定ガス中のNO濃度を表すことになる。

【0127】この場合、前記第3の実施の形態に係る測定装置50Cと同様に、第2室56内の雰囲気酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分(NO_x)が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされ、第1室54における主ポンプセル68の働きにより、この第2室56内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第2室56における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0128】従って、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用酸素分圧検出セル100から電圧計104を通じて正確に NO_x 濃度を測定することが可能となる。

【0129】前記第1～第4の実施の形態に係る測定装置(変形例も含む)によれば、共存する水や炭酸ガス及び酸素の影響を排除して、長期間安定に測定することが可能であり、産業上極めて有用である。

【0130】なお、この発明に係る窒素酸化物の測定装置は、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0131】

【発明の効果】本発明の窒素酸化物の測定装置によれば、被測定ガス中の例えば NO_x 濃度を、酸素あるいは CO_2 、 H_2O 等の影響を受けることなく、かつ、広い温度範囲において、長時間安定に測定可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係る測定装置を示す平面図である。

【図2】図1におけるA-A線上の断面図である。

【図3】第1の実施の形態に係る測定装置における窒素酸化物の測定原理を示す説明図である。

【図4】第1の実施の形態に係る測定装置において、ディーゼルエンジンの排気ガス中での耐久性を示す特性図である。

【図5】第1の実施の形態に係る測定装置において、各組成の電極に対する主ポンプセルにおけるポンプ電圧と測定用ポンプセルにおけるポンプ電流との関係を示す特

性図である。

【図6】第1の実施の形態に係る測定装置の変形例を示す断面図である。

【図7】第2の実施の形態に係る測定装置を示す断面図である。

【図8】第3の実施の形態に係る測定装置を示す断面図である。

【図9】第4の実施の形態に係る測定装置を示す断面図である。

【図10】第4の実施の形態に係る測定装置において、 NO 濃度の変化に対する測定用酸素分圧検出セルにて発生する起電力の変化を示す特性図である。

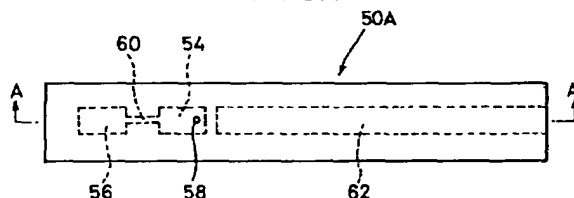
【図11】従来技術に係るガス分析装置の断面構成図である。

【符号の説明】

50A～50D…測定装置	52a…第2の固体電解質層
52b…第2のスペーサ層	52c…第1の固体電解質層
52d…第2のスペーサ層	52e…第2の基板層
52f…第1の基板層	54…第1室
56…第2室	58…第1の拡散律速部
60…第2の拡散律速部	62…基準ガス導入空間
64…内側ポンプ電極	66…外側ポンプ電極
68…主ポンプセル	70…可変電源
72…測定電極	74…基準電極
76…制御用酸素分圧検出セル	82…検出電極
84…測定用ポンプセル	90…ヒータ
100…測定用酸素分圧検出セル	102…検出電極
110…第3の拡散律速部	112…補助ポンプセル
114…補助ポンプ電極	

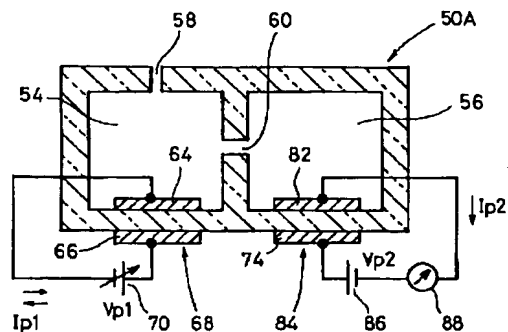
【図1】

FIG.1



【図 3】

FIG. 3



【図 4】

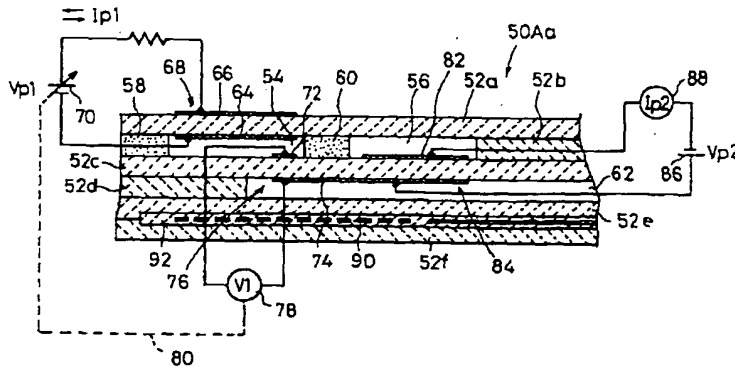
Au content (wt%)	Durability time (hr)
0.0	~8000
0.8	1000
1.0	~500

【図 5】

Figure 5 is a graph showing the relationship between the logarithm of current density ($\log i_{p2}$) and the logarithm of overpotential ($\log \eta$) for Pt and Au electrodes with varying Au content. The y-axis is labeled $\log i_{p2} (\mu A)$ and ranges from 0 to 50. The x-axis is labeled 過電圧 (atm) and ranges from 10^{-3} to 10^{-16} . Six curves are shown, labeled a through f, corresponding to different electrode compositions: a: Pt 電極, b: Au=0.01%添加電極, c: Au=0.03%添加電極, d: Au=0.05%添加電極, e: Au=0.8%添加電極, f: Au=1.0%添加電極. The curves show that as the Au content increases, the current density decreases for a given overpotential.

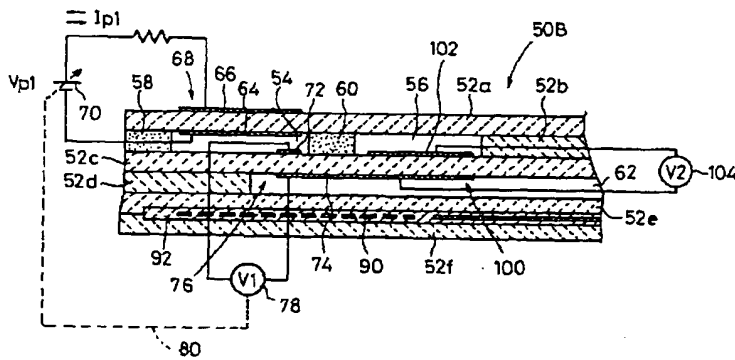
【図6】

FIG.6



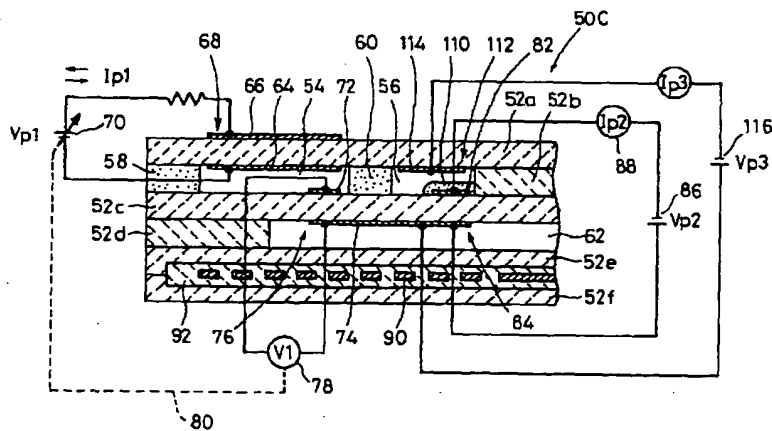
【図7】

FIG.7



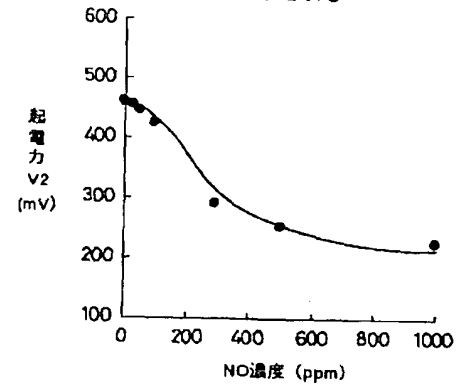
【図8】

FIG.8



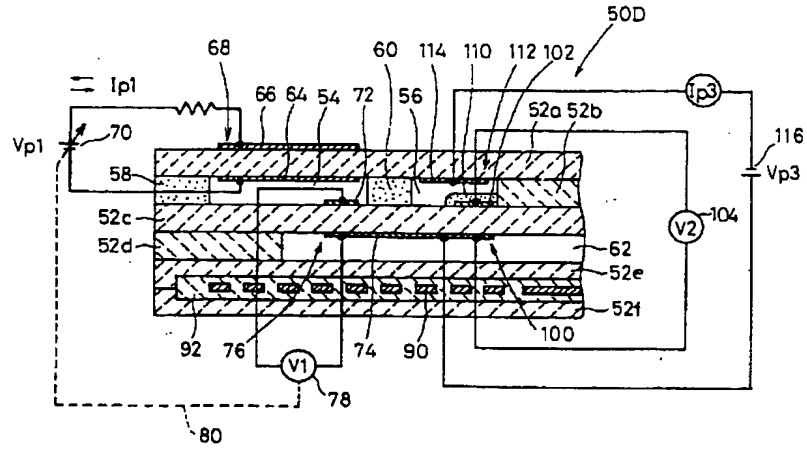
【図10】

FIG.10



【図9】

FIG.9



【図11】

FIG.11

